

31 JAN 2005

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: Invenzione Industriale

N. MI2002 A 001706

REC'D 11 NOV 2009

WIPO PCT

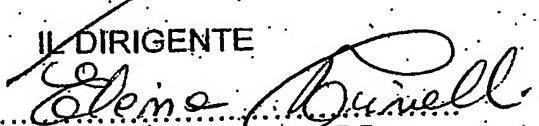
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'acciuso processo verbale di deposito.

21 AGO. 2003

Roma, il

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

IL DIRIGENTE


Sigra E. MARINELLI

BEST AVAILABLE COPY

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

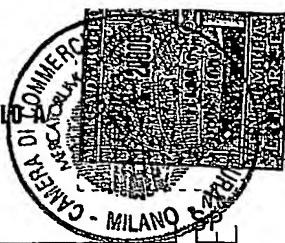
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

GIOVANNI BOZZETTO S.p.A.

MODULO DI DOMANDA



1) Denominazione

Via Provinciale 12 - 24040 FILAGO (Bergamo)

codice

01879280160

Residenza

2) Denominazione

Residenza

codice

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

PIPPARELLI Dr. Claudio ed altri

cod. fiscale

cognome nome

STUDIO CIONI & PIPPARELLI

denominazione studio di appartenenza

via Le Caldara

n. 38

città MILANO

cap 20122

(prov) MI

via

città

cap

(prov)

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario vedi sopra

via

n. 1111

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

POLIAMMINOMEILENFOSFONO DERIVATI

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI NO

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) PALADINI Massimo

3) SCALVEDI Alessandro

2) SPINI Francesco

4) TARALLO Daniele

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato

S/R

1)

n. 1111

n. 1111

2)

n. 1111

n. 1111

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMETAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) PROV n. pag. 119

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) PROV n. tav. 101

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4) RIS

designazione inventore

Doc. 5) RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) RIS

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire XX Euro 188,51

obbligatorio

COMPILATO IL 30/07/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Dr. Claudio PIPPARELLI

CONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

SCIOLGIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

n. 1111

15 115

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2002A 001706 Reg. A.

L'anno 12002, il giorno 10 luglio, del mese di LUGLIO

Il(I) richiedente(I) sopraindicato(I) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, certificata di

Q1 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

M. MORTONE ST

N.G.

A. RICHIEDENTE (I)

E. INVENTORI DESIGNATI

F. PRIORITÀ

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

DR. Claudio PEPARELLI

SCIOLIMENTO RISERVE

Data **Nº Protocollo**

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO CENTRALE BREVETTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 00170

REG. A

DATA DI DEPOSITO

07/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/11

D. TITOLO
POLIAMMINOMETILENFOSFONO DERIVATI

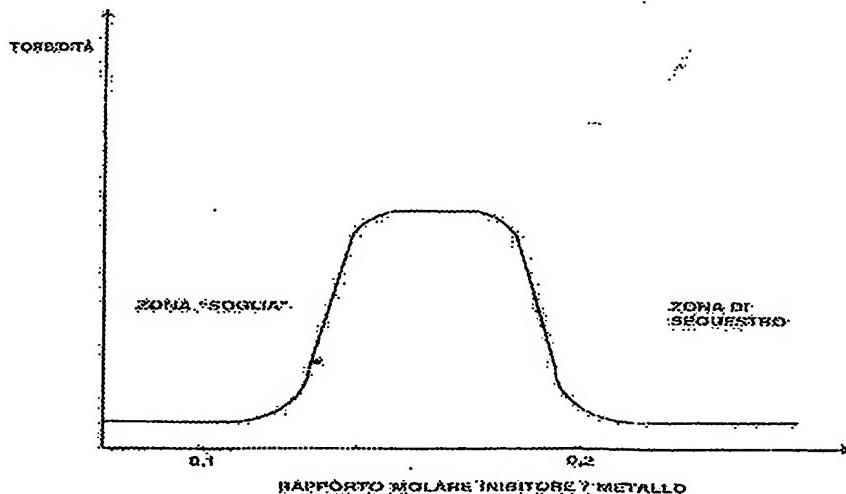
L. RIASSUNTO

Una nuova classe di derivati poliamminofosfonici utilizzabili come inibitori di precipitazione e disperdenti in sistemi acquosi. I prodotti in oggetto presentano una completa tolleranza al calcio e possono essere impiegati in severe condizioni di utilizzo nel settore del trattamento delle acque e della detergenza.



M. DISEGNO

FIGURA 1



Domanda di brevetto per invenzione industriale avente per titolo

"POLIAMMINOMETILENFOSFONO DERIVATI"

A nome GIOVANNI BOZZETTO S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Via Provinciale
12 - 24040 FILAGO (Bergamo)

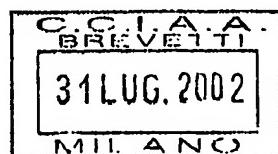
Inventori: Massimo Paladini, Francesco Spini, Alessandro Scalvedi, Daniele Tarallo, Jean
Claude Valle

*** MI 2002 A 001706

La presente invenzione riguarda una nuova classe di fosfonati e relativi sali, il metodo di preparazione degli stessi e il loro impiego nella preparazione di additivi per acque utilizzate in diversi settori industriali. Più particolarmente la presente invenzione si riferisce alla preparazione di prodotti che impartiscono alle acque caratteristiche particolari necessarie per il loro impiego. Più specificamente i prodotti e i processi secondo la presente invenzione rendono disponibili additivi che impediscono la separazione di solidi dalle loro dispersioni acquose e che agiscono come inibitori della precipitazione e come disperdenti in mezzi acquosi.

La presente invenzione verrà qui descritta con particolare riferimento alla preparazione e all'utilizzazione dei processi e prodotti per la preparazione e la stabilizzazione di dispersioni acquose anche se il suo ambito di protezione non deve ritenersi limitato alle possibili applicazioni dell'invenzione sopra descritte.

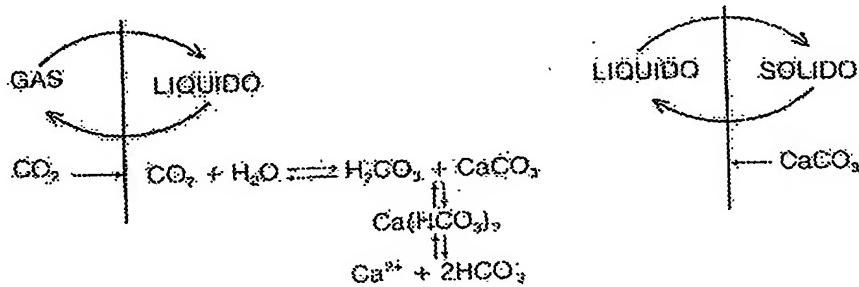
E' noto come le acque presenti in natura (a parte l'acqua piovana) sotto forma di fiumi, laghi e mari contengano in varie proporzioni, secondo le loro origini, una certa quantità di ioni metallici e anioni di vario tipo, che possono portare alla formazione di un precipitato quando l'acqua prelevata dall'ambiente naturale sia utilizzata per scopi industriali. In tal modo l'acqua che normalmente è in equilibrio con l'ambiente esterno, viene a trovarsi in condizioni chimico-fisiche diverse e se in queste nuove condizioni la concentrazione dei sali presenti in soluzione supera il prodotto di solubilità, si osserva la precipitazione degli stessi durante l'utilizzo.



I sali che possono dare origine a questo fenomeno sono in genere formati dai cationi dei metalli alcalino-terrosi (Ca; Ba; Mg); tra questi il calcio, soprattutto come carbonato ma anche come solfato, è il principale responsabile dei fenomeni di incrostazione nelle varie applicazioni industriali dell'acqua.

Numerosi sono i fattori responsabili della sovrassaturazione e quindi della precipitazione di soluzioni acquose contenenti carbonato di calcio.

Il sistema $\text{CaCO}_3 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ è qui schematicamente descritto:



In tutte le acque superficiali, a causa della assorbimento dell'anidride carbonica presente nell'atmosfera, il calcio è presente sotto forma di bicarbonato (HCO_3^-) solubile.

Ogni modifica di tale sistema può portare, in maniera più o meno marcata, alla precipitazione del CaCO_3 .

Le cause possono essere svariate e così classificate:

- 1) Concentrazione della soluzione (evaporazione della fase acquosa);
- 2) Variazione di temperatura . Infatti, con il riscaldamento, si favorisce la seguente trasformazione $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) Variazioni di pH. Un aumento del pH del sistema porta come risultato la seguente trasformazione



Per quanto riguarda i circuiti di raffreddamento e/o quelli di scambio di calore il meccanismo di formazione dell'incrostazione è da attribuirsi alla precipitazione dei sali dalla soluzione che

viene a trovarsi in condizioni di sovrassaturazione nelle regioni adiacenti alle superfici di scambio termico dei sistemi.

Gli effetti di tale precipitazione incontrollata sono a volte disastrosi. Ad esempio nel raffreddamento degli impianti, dati i grossi volumi di acqua utilizzati, i depositi di CaCO_3 che si vengono ad accumulare nelle tubazioni fanno diminuire la capacità di scambio termico e possono portare alla quasi occlusione delle tubazioni rendendo indispensabili trattamenti acidi di rimozione dei depositi con conseguente inevitabile fermata delle apparecchiature. Oltre a questi problemi la formazione di incrostazioni di CaCO_3 facilita l'inglobamento di particelle solide non chimicamente rimovibili (es. SiO_2) o la crescita batterica e algale.

Per ovviare a questi inconvenienti sono stati proposti dei trattamenti di prevenzione che prevedono la eliminazione preventiva dei sali poco solubili (scambio ionico, precipitazione), l'uso di opportuni "agenti sequestranti" o l'uso di opportuni "inibitori di incrostazione".

L'eliminazione preventiva è nella maggior parte dei casi economicamente improponibile a causa dei grandi volumi d'acqua in gioco.

Lo stesso si può dire degli agenti sequestranti; è noto come queste sostanze esplichino la loro funzione formando dei complessi idrosolubili con gli ioni metallici, in rapporti stechiometrici molari ben definiti.

Il trattamento oggi più usato prevede l'uso di opportuni "inibitori di precipitazione" che esplicano la loro funzione attraverso il cosiddetto "Effetto Soglia" (Threshold Effect).

L'Effetto Soglia fu scoperto osservando il comportamento dei polifosfati inorganici che possono prevenire la precipitazione del CaCO_3 da soluzioni sovrassature per mezzo di concentrazioni sub-stechiometriche (Hatch and Rice, Indust. Eng. Chem., 31, 51-53 (1939); Reitemeier and Buehrer, J.Phys. Chem., 44 (5), 535-536 (1940); Fink and Richardson U.S. Pat. No. 2,358,222; and Hatch, U.S. Pat. No. 2,539,305).

Il meccanismo con cui viene inibita la precipitazione non è a tutt'oggi completamente chiarito, anche se l'adsorbimento dell'inibitore sulla superficie cristallina sembra essere necessariamente



il primo passo nel processo di inibizione. Le molecole dell'inibitore sono infatti attratte dalle superfici cristalline in crescita, soprattutto per la presenza di cationi metallici come Ca, Mg, Ba con cui presentano una grande affinità.

Una volta adsorbite le molecole dell'inibitore vanno a situarsi sulle superfici e sugli spigoli dei cristalli disturbando la regolarità della loro crescita.

Se tutto questo avviene nella fase di "Nucleazione", cioè nello stadio in cui un certo numero di molecole in soluzione comincia a compattarsi per dar luogo a un nucleo di cristallo, l'inibitore ha la capacità di disturbare a tal punto la crescita del nucleo da farlo ridisciogliere.

Tale capacità, esplicata da diversi polielettroliti, è particolarmente spiccata nel caso dei fosfonati, che associano inoltre, funzioni di inibizione della corrosione e grande resistenza all'idrolisi.

Esiste però, per ogni condizione operativa, un limite al rapporto molare tra inibitore e metallo. In effetti, aumentando la quantità di fosfonato oltre un certo limite, si osserva la precipitazione dei sali di calcio insolubili dei fosfonati; in tale zona detta di "turbidità" il fosfonato non risulta essere più attivo. L'efficacia dei fosfonati ai vari rapporti inibitore/metallo è schematicamente descritta nella figura 1, nella quale, in ascisse è riportato il rapporto molare fra il metallo e l'inibitore, mentre, in ordinate è riportata la turbidità ottenuta da misure nefelometriche.

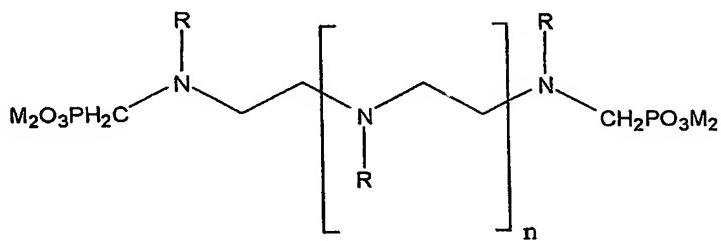
E' inoltre largamente noto come esista la necessità, soprattutto a causa di un sempre maggiore utilizzo delle risorse idriche, di prevedere cicli di recupero sempre più critici delle acque industriali allo scopo di minimizzare l'acqua utilizzata e l'impatto ambientale degli agenti di trattamento

Sommario dell'invenzione

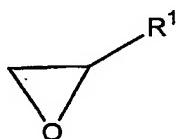
La presente invenzione si riferisce ad una nuova classe di fosfonati all'impiego di detti fosfonati come disperdenti di sospensioni acquose, al processo semplice ed economico per l'ottenimento di detta nuova classe di fosfonati e all'impiego di questi nuovi prodotti.

Costituisce pertanto, un primo oggetto della presente invenzione una nuova classe di fosfonati utilizzabili per il trattamento delle acque.

I composti che formato l'oggetto della presente invenzione sono i derivati dei poliamminometilenfosfonati aventi la seguente formula:



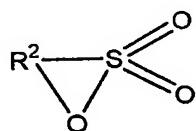
dove n è un numero intero compreso tra 2 e 10 preferibilmente tra 2 e 5; M può essere idrogeno o un opportuno catione e ciascun gruppo R può essere un gruppo $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{M}_2$, oppure un residuo alchilico lineare o ramificato proveniente dalla reazione dei gruppi amminici con le seguenti classi di reagenti:



1)

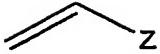
dove R^1 può essere H, CH₃, CH₂Cl

2)



dove R^2 è un alchile con un numero di atomi di carbonio fra 3 e 5.

3)



dove Z è un gruppo compreso tra: CONH₂, CHO, COOR₃, COOX, CN, dove R₃ = CH₃, C₂H₅, e dove X = H, Na, K, NH₄.

In particolare sono da preferirsi molecole del tipo descritto contenenti, globalmente, almeno un gruppo metilen-fosfonico per ogni atomo di azoto presente. In funzione del gruppo R si notano variazioni delle proprietà della molecola. Il miglior compromesso tra efficienza ed economia di trattamento si osserva quando R appartiene alla classe 1).

Uno dei particolari vantaggi di questa nuova classe di fosfonati, oggetto di questa invenzione, è che tali composti non presentano "Zona di Torbidità" e sono quindi da considerarsi non-calcio sensibili a tutte le concentrazioni e le temperature testate, potendo operare anche a valori di pH elevati (>10).

Ciò è molto importante dato che, all'aumentare del pH, la calcio tolleranza degli agenti inibitori tradizionali come HEDP o ATMP diminuisce rapidamente; in particolar modo ciò è importante oggi dato che i processi di trattamento dell'acqua vengono effettuati valori di pH decisamente più elevati rispetto al passato.

Infatti, un pH più elevato minimizza gli effetti della corrosione, più significativa invece a bassi pH.

La nuova classe di fosfonati, oggetto di questa invenzione, presenta una serie di vantaggi che possono servire allo scopo e che possono essere riassunti nei seguenti punti:

- 1) Effetto soglia, tipico dei fosfonati, cioè l'inibizione della precipitazione di soluzioni sovrassature di CaCO₃ e/o di CaSO₄ mediante aggiunte sub-stechiometriche di inibitore.
- 2) Non-calcio sensibilità: incrementi del valore del pH e della concentrazione di calcio penalizzano fortemente la tolleranza dei comuni fosfonati (HEDP, ATMP, etc..) rispetto al calcio, aumentando la possibilità di precipitazioni di sali scarsamente solubili (fosfonati di calcio).

- 3) Effetto disperdente: migliore dei fosfonati tradizionali. Questa nuova classe di fosfonati dimostra di possedere un comportamento simile a quello tipico dei polimeri acrilici. Essi agiscono da disperdenti e deflocculanti, favorendo la formazione di sistemi colloidali che possono rimanere allo stato disperso per lunghi periodi data la loro alta stabilità idrolitica.
- 4) Inibizione della corrosione: paragonabile con quella dei fosfonati standard.
- 5) Potere Sequestrante : paragonabile con quello dei fosfonati standard.

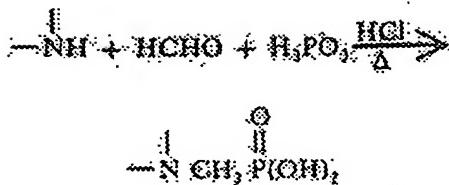
Come già evidenziato al punto 3) oltre all'effetto soglia i prodotti oggetto della presente invenzione presentano un elevato "potere disperdente".

Questa proprietà è molto evidente quando si determina il potere sequestrante con il metodo tradizionale "HAMPSHIRE" dove non è possibile individuare un punto finale durante la titolazione con calcio acetato.

Questa proprietà suggerisce la potenziale applicazione di questa nuova classe di fosfonati come deflocculanti, in un certo numero di processi e applicazioni dove siano coinvolti come stabilizzanti per dispersioni di vario tipo: per TiO_2 , per il caolino e i fanghi di perforazione e nel campo della detergenza industriale e domestica per la loro capacità di disperdere lo sporco.

La presente invenzione descrive inoltre un processo semplice ed economico per la preparazione di questa nuova classe di fosfonati e il loro impiego come inibitori della formazione, deposito, e adesione di incrostazioni causate da sali insolubili di metalli alcalino-terrosi, in particolare Ca^{++} , Mg^{++} , sulle superfici metalliche di sistemi acquosi (torri di raffreddamento, boiler, gas scrubber ecc.)

I composti oggetto di questa invenzione sono preparati mediante reazione di fosfonometilazione di derivati poliamminici, presenti anche in miscela in varie proporzioni, mediante reazione di Mannich qui di seguito illustrata.



La reazione di fosfonometilazione di ammine secondo Mannich è descritta nel seguente riferimento letterario: K. Moedritzer e R. Irani, J. Organic. Chem. 31 (5) 1603-7.

Una procedura tipica prevede che l'ammina sia aggiunta lentamente ad una miscela di acido fosforoso a acido cloridrico. La miscela di reazione così ottenuta viene riscaldata a riflusso con l'aggiunta di formaldeide. Il tempo di reazione può variare da 1 a 5 h.

Sebbene la formula generale indichi che ogni atomo di azoto è completamente fosfonometilato, in realtà questo tipo di reazione avviene in realtà con una resa del 80÷90%.

Tuttavia per ragioni economiche non si purifica il prodotto anche in ragione del fatto che i prodotti secondari non interferiscono con l'effetto di inibizione delle incrostazioni.

I derivati del poliamminometilenfosfonato oggetto di questa invenzione vengono aggiunti ai sistemi acquosi in una quantità compresa tra 2÷50 mg/l per inibire la precipitazione, il deposito e l'aderenza di incrostazioni di sali specialmente CaCO_3 .

L'espressione "inibisce la precipitazione, la formazione e il deposito" significa includere effetto soglia, dispersione, solubilizzazione o modifica della morfologia del precipitato.

L'espressione "inibisce l'aderenza" definisce che il deposito di incrostazioni viene facilmente rimosso per esempio mediante semplice risciacquatura e non mediante trattamento meccanico o chimico, proprio perché l'incrostazione non è così fortemente legata alla superficie cui aderisce.

Il termine "incrostazioni di sali" include quelle formate da CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , ed è in generale estensibile a tutti i sali scarsamente solubili di vari cationi (Mg, Fe, etc.).

Il termine "sistemi acquosi" si riferisce a sistemi industriali e/o commerciali che utilizzano l'acqua in processi di scambio di calore sulle superfici, solitamente metalliche, che

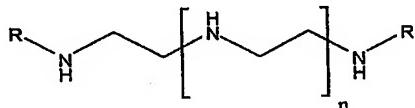
comprendono torri di raffreddamento, boiler, sistemi di desalinizzazione, gas scrubber; sono inoltre inclusi i processi di desalinizzazione per Osmosi Inversa (RO).

Di particolare importanza sono quei sistemiche operano in condizioni severe come pH elevati e alte concentrazioni di calcite (CaCO_3).

La preparazione e le applicazioni dei derivati poliamminometilenfosfonati oggetto di questa invenzione sono illustrate dai seguenti esempi, che servono a rendere più comprensibile la stessa, senza tuttavia limitarne gli scopi.

Esempio 1

100g del derivato poliamminico avente la seguente struttura,



dove n è compreso tra 2÷10 preferibilmente tra 2÷5 mentre il residuo R è di tipo alchilico il cui significato è stato riportato nella prima parte del brevetto, furono aggiunti ad una miscela di acido fosforoso 70% (200 g) e acido cloridrico 32% (119 g). La miscela così ottenuta fu riscaldata a riflusso (110 °C) e 170 g di una soluzione di formaldeide al 36% furono aggiunti a porzioni nel tempo di 1 h. La miscela di reazione fu poi mantenuta a riflusso per altre 2 h. 50 g di sostanze volatili furono poi rimossi dalla miscela di reazione mediante distillazione. Il prodotto finale ottenuto si presenta come un fluido viscoso avente un attivo acido del 50%. Analisi IR del prodotto indica la presenza di gruppi amminici metilenfosfonici, mentre analisi NMR ^{31}P indica che oltre 85 % dei gruppi amminici sono stati fosfonometilati.

Le impurezze includono H_3PO_3 , H_3PO_4 , e altri composti non identificati.

Esempio 2

Effetto Soglia CaCO_3 a $\text{pH} = 10$ $T = 70^\circ\text{C}$ 100ppm di CaCO_3

Il metodo descrive il procedimento per la determinazione dell'effetto soglia, cioè la capacità di un agente disperdente presente in quantità substechiometriche di inibire la precipitazione di soluzioni sovrassature di calcio carbonato in acqua deionizzata.

Questo metodo misura l'efficacia di un disperdente mediante una titolazione degli ioni Calcio presenti in una soluzione sovrassatura di CaCO_3 , rispettivamente prima e dopo un trattamento in stufa a 70 °C. Maggiore sarà la concentrazione di calcio dopo la permanenza in stufa, migliore sarà stato l'effetto del disperdente che avrà evitato la precipitazione di CaCO_3 .

Vengono sciolte quantità crescenti e substechiometriche di fosfonato in soluzioni di CaCO_3 preparate al momento da CaCl_2 e Na_2CO_3 .

Si valuta poi mediante titolazione della soluzione filtrata la precipitazione del calcio carbonato.

I risultati ottenuti vengono riassunti nella tabella 1.

Tabella 1

Condizioni operative:
100 ppm CaCO_3 ; pH = 10; T = 70°C; 24 h
Inibizione %

Inibitore	0,25 ppm	0,5 ppm	1 ppm
Esempio 1	72	97	99
HEDP	74	99	100
ATMP	75	99	100
DTPMP	65	85	100
PBTC	90	100	100

HEDP = Hydroxy-ethyldene-1,1-diphosphonic Acid

ATMP = Amino-tris Methylene phosphonic Acid

DTPMP = Diethylenetriamine penta (methylene phosphonic acid)

PBTC = Phosphono Butane tris Carboxylic Acid

Esempio 3

Effetto Soglia CaCO_3 a pH = 11,5 T= 40°C 400ppm di CaCO_3

Seguendo il metodo descritto nell'esempio 2 si sono ottenuti i seguenti risultati riassunti nella tabella 2.

Tabella 2

Condizioni operative:
 400 ppm CaCO₃; pH = 11,5; T = 40°C; 24 h
 Inibizione %

Inibitore	40 ppm	80 ppm	200 ppm	400 ppm	450 ppm
Esempio 1	0	35	90	92	95
ATMP	0	40	35	60	65
DTPMP	0	35	83	80	80
PBTC	0	30	42	92	95

Esempio 4

Effetto Soglia CaSO₄ a pH = 7; T = 70°C ; 6800 ppm di CaSO₄

Seguendo il metodo descritto nell'esempio 2 si sono ottenuti i seguenti risultati riassunti nella tabella 2. Nel caso specifico la soluzione di CaSO₄ è stata preparata partendo da CaCl₂ e Na₂SO₄. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 3.

Tabella 3

Condizioni operative:
 6800 ppm CaSO₄; pH = 7; T = 70°C; 24 h
 Inibizione %

Inibitore	0,5 ppm	1 ppm	2 ppm	5 ppm	10 ppm
Esempio 1	10	10	90	100	100
DTPMP	10	22	75	95	100

Esempio 5

Effetto Soglia CaSO₄ a pH = 7; T = 70°C ; 6800 ppm di CaSO₄ + 6000 ppm di Ca⁺⁺

Seguendo il metodo descritto nell'esempio 2 si sono ottenuti i seguenti risultati riassunti nella tabella 2. Nel caso specifico la soluzione di CaSO₄ è stata preparata partendo da CaCl₂ e Na₂SO₄. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 4.

Tabella 4

Condizioni operative:
 $6800 \text{ ppm CaSO}_4 + 6000 \text{ ppm di Ca}^{++}$; pH = 7; T = 70°C; 24 h
 Inibizione %

Inibitore	2 ppm	5 ppm	10 ppm
Esempio 1	15	91	99
DTPMP	22	45	96



Esempio 6

Effetto Soglia CaSO_4 a pH = 7; T = 90°C ; 6800 ppm di CaSO_4

Seguendo il metodo descritto nell'esempio 2 si sono ottenuti i seguenti risultati riassunti nella tabella 2. Nel caso specifico la soluzione di CaSO_4 è stata preparata partendo da CaCl_2 e Na_2SO_4 . I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 5.

Tabella 5

Condizioni operative:
 6800 ppm CaSO_4 ; pH = 7; T = 90°C; 24 h
 Inibizione %

Inibitore	0,5 ppm	1 ppm	2 ppm	5 ppm	10 ppm
Esempio 1	0	5	18	85	99
DTPMP	0	0	5	73	90

Esempio 7

Effetto Soglia CaSO_4 a pH = 7; T = 90°C ; 6800 ppm di $\text{CaSO}_4 + 6000 \text{ ppm di Ca}^{++}$

Seguendo il metodo descritto nell'esempio 2 si sono ottenuti i seguenti risultati riassunti nella tabella 2. Nel caso specifico la soluzione di CaSO_4 è stata preparata partendo da CaCl_2 e Na_2SO_4 . I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 6.

Tabella 6

Condizioni operative:
 $6800 \text{ ppm CaSO}_4 + 6000 \text{ ppm di Ca}^{++}$; pH = 7; T = 90°C; 24 h
 Inibizione %

Inibitore	0,5 ppm	1 ppm	2 ppm	5 ppm	10 ppm
Esempio 1	10	15	18	91	99
DTPMP	0	0	8	38	45

Calcio-Sensibilità

Esempio 8

Per la valutazione della calcio-sensibilità si utilizza il test di Grace "CLOUD POINT TEST".

Questo metodo permette di verificare la calcio-sensibilità valutando visivamente il punto di intorbidimento di soluzioni di inibitore in soluzioni concentrate di calcio. L'inibitore viene aggiunto in quantità crescenti all'acqua dura, avente le seguenti caratteristiche: 500 ppm di Ca⁺⁺ (come CaCl₂), pH = 8,3 (0,05 M di tampone borico), ad una temperatura di 60°C e di 100°C per 24 h.

Si osserva l'intorbidamento delle soluzioni preparate 24 ore prima e lasciate raffreddare. L'osservazione consiste nel constatare che a quantità crescenti di inibitore la torbidità risulta maggiore. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 7 e 8.

Tabella 7
500ppm CaCO₃; pH = 8,3; T = 60°C
Dosaggio inibitore

Inibitore	10 ppm	30 ppm	50 ppm	100 ppm
Esempio 1	limpida	limpida	limpida	limpida
AMTP	limpida	torbida	precipitata	precipitata

Tabella 8
500ppm CaCO₃; pH = 8,3; T = 100°C
Dosaggio inibitore

Inibitore	10 ppm	30 ppm	50 ppm	100 ppm
Esempio 1	limpida	limpida	limpida	limpida
AMTP	precipitata	precipitata	precipitata	precipitata

Potere Sequestrante ioni Fe³⁺

Esempio 9

Le misure del potere sequestrante nei confronti del ferro diventano difficili in quanto sia i fosfonati tradizionali sia i derivati poliamminometilenfosfonati oggetto di questa invenzione sono dotati di un notevole potere disperdente, se si considera poi l'aspetto colloide dell'idrato ferrico si capisce come risulti molto difficile distinguere tra il ferro disperso e il ferro effettivamente sequestrato: infatti è noto che una dispersione molto fine diventa assai simile a una soluzione. Bisogna però dire che spesso nelle applicazioni pratiche un controllo dello ione in soluzione per mezzo della dispersione è utile quanto un sequestro vero e proprio. Il metodo consiste nell'aggiungere a una soluzione acquosa, a pH costante, di inibitore una quantità nota

di soluzione di ioni ferrici. Dopo 24 ore di agitazione ne viene valutato l'aspetto. Non vengono prese in considerazione quelle prove dove è presente del precipitato dopo 24 ore di agitazione. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 9.

Inibitore	Tabella 9 Potere sequestrante Fe ³⁺ espresso come mg Fe ³⁺ / g di prodotto tal quale							
	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
	Esempio 1	0	60	180	200	260	360	200
HEDP	240	280	320	360	800	800	1200	1200
ATMP	40	60	100	120	140	180	120	0
DTPMP	40	60	80	140	220	130	60	20

Questi dati vanno presi con la dovuta cautela in quanto il metodo impiegato non permette di distinguere tra dispersione e sequestro vero e proprio; tuttavia i valori indicano che i fosfonati tradizionali e i prodotti oggetto della presente invenzione sono assai efficaci anche nel controllo dello ione ferrico.

Inibizione della corrosione.

La corrosione delle apparecchiature metalliche è un problema quasi universale nei sistemi acquosi: sulla superficie metallica coesistono due aree distinte, una anodica e una catodica, che in pratica possono anche essere localizzate molto vicine una all'altra e che innescano un circuito elettrico e conseguenti reazioni Redox che portano alla solubilizzazione dei metalli, in particolare dei materiali ferrosi, trasformando il Fe⁰ in ioni idrosolubili Fe^{2+ / 3+}. La corrosione, e quindi la perdita di metallo da parte della struttura, ha luogo solo nella zona anodica. Senza entrare nel dettaglio del fenomeno della corrosione, si comprende comunque come i danni causati dai fenomeni corrosivi possono essere di notevole entità e pericolosità. Per ovviare al problema sono state sviluppate nel tempo diverse metodologie e diversi prodotti, in relazione alle diverse origini ed entità dei fenomeni corrosivi. Una delle metodologie più diffuse comporta l'utilizzo, in fase acquosa, di opportuni "inibitori di corrosione". Questi composti, di tipo organico o inorganico, hanno la proprietà di formare films o barriere protettive tra la

superficie metallica ed il mezzo corrosivo. Questo film protettivo formato dall'inibitore può essere dovuto :

- 1) ad una insolubilizzazione dell'inibitore sulla superficie metallica
- 2) ad una passivazione della superficie metallica
- 3) ad un adsorbimento dell'inibitore sulla superficie metallica attraverso le coppie elettroniche libere di alcuni atomi donatori (N, S, O, P).

Esempio 10

Nel seguente esempio viene descritto un semplice test per la valutazione dell'efficienza ,dei composti oggetto di questa invenzione, come inibitori della corrosione.

Le condizioni operative e la procedura utilizzata nel test sono qui sotto indicate:

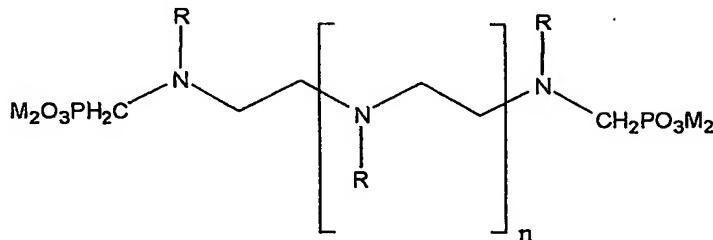
- ◆ acqua di rete con durezza 30 gradi francesi a pH = 8,5 (con NaOH)
- ◆ aggiungere la quantità desiderata di inibitore
- ◆ aggiungere alla soluzione provini di acciaio accuratamente puliti e pesati
- ◆ durata del test 5 giorni con un costante flusso d'aria gorgogliata nella soluzione
- ◆ dopo 5 giorni pesare i provini e valutare la perdita in peso

I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

inibitore	Tabella 10 perdita in peso % dopo 5 gg
Esempio 1	0,25
ATMP	0,45
HEDP	0,3
Bianco	0,7

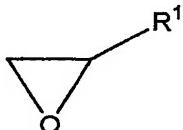
RIVENDICAZIONI

- 1) Poliamminometilenfosfono derivati, utili quali inibitori di precipitazione e disperdenti in sistemi acquosi, di formula generale:



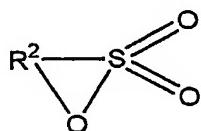
dove n è un numero intero compreso tra 2 e 10; M può essere idrogeno o un opportuno catione e ciascun gruppo R può essere un gruppo $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{M}_2$, oppure un residuo alchilico lineare o ramificato proveniente dalla reazione dei gruppi amminici terminali con le seguenti classi di reagenti:

1)



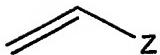
dove R^1 può essere H, CH₃, CH₂Cl

2)



dove R^2 è un alchile con un numero di atomi di carbonio fra 3 e 5,

3)



dove Z è un gruppo scelto tra: CONH₂, CHO, COOR, COOX, dove R = CH₃, C₂H₅, e dove X = H, Na, K, NH₄.

- 2) Poliamminometilenfosfono derivati secondo la rivendicazione precedente dove n è preferibilmente compreso fra 2 e 5.
- 3) Poliamminometilenfosfono derivati secondo la rivendicazione 1 dove M, quando rappresenta un catione, può essere Idrogeno, un catione del 1° e 2° Gruppo, NH₄⁺, una ammina organica
- 4) Processo per la preparazione dei poliamminometilenfosfono derivati rispondenti alla formula di cui alla rivendicazione 1 comprendente la fosfonometilazione di derivati poliamminici mediante reazione di Mannich.
- 5) Processo per la preparazione di poliamminometilenfosfono derivati secondo la precedente rivendicazione nel quale, preferibilmente, il derivato amminico viene aggiunto ad una miscela di acido fosforoso a acido cloridrico e, successivamente, la miscela di reazione ottenuta viene addizionata di formaldeide.
- 6) Processo per la preparazione di poliamminometilenfosfono derivati secondo la precedente rivendicazione nel quale l'aggiunta di formaldeide viene preferibilmente effettuata a condizioni di riscaldamento a riflusso.
- 7) Utilizzo di poliamminometilenfosfono derivati secondo la rivendicazione 1 quali inibitori della formazione di incrostazioni.
- 8) Utilizzo di poliamminometilenfosfono derivati secondo la rivendicazione 1 quali sequestranti.

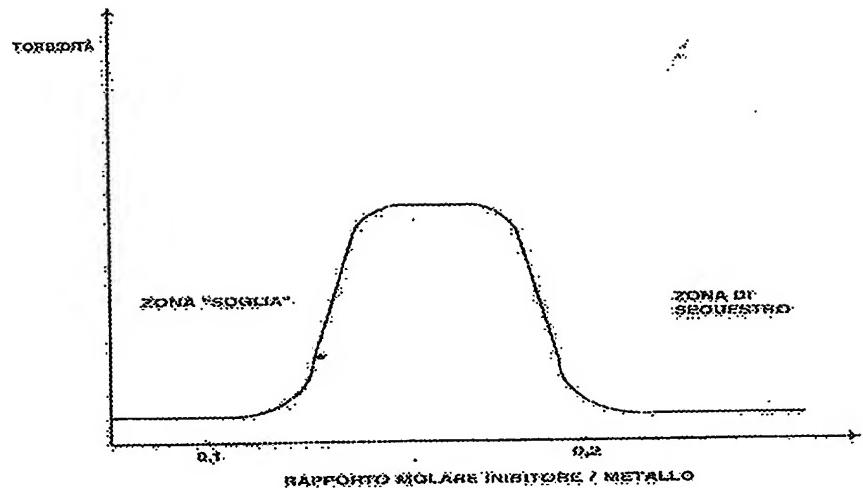
- 9) Utilizzo di poliamminometilenfosfono derivati secondo la rivendicazione 1 quali inibitori della corrosione.

Dr. Claudio Pipparelli



TAVOLA 1

FIGURA 1



MI 2002A 001706

Dr. Claudio Pipporelli
Claudio Pipporelli



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.